

1723

1/3

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

GOMEZ et al.

Serial No. 10/076,515

Filed: February 19, 2002

For: PARTICULATE POLYMERS AS FILTER AIDS



Art Unit: 1723

Examiner: Unknown

CLAIM TO PRIORITY

Hon. Commissioner of Patents
and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in Germany under the International (Paris) Convention for the Protection of Industrial Property (Stockholm Act July 14, 1967) is hereby requested and the right of priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed.

Germany: 101 08 386.6

Filed: February 21, 2001

A certified copy of the priority document is attached.

Respectfully submitted,

KEIL & WEINKAUF

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "H B Keil".

Herbert B. Keil
Reg. No. 18,967
Attorney for Applicants

1101 Connecticut Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20036
(202) 659-0100
HBK/mks

RECEIVED
JUN 18 2002
TC 1700

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

RECEIVED
JUN 18 2002
TC 1700

Aktenzeichen: 101 08 386.6

Anmeldetag: 21. Februar 2001

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Teilchenförmige Polymerisate als Filterhilfsmittel

IPC: B 01 J, B 01 D, A 23 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 07. Februar 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Agurks

Teilchenförmige Polymerisate als Filterhilfsmittel

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung teilchenförmiger, in Wasser unlöslicher und wenig quellbarer Polymerisate auf Basis ethylenisch ungesättigter Monomere als Filterhilfsmittel für die Filtration wässriger Flüssigkeiten sowie neue teilchenförmige, in Wasser unlösliche und wenig quellbare Copolymerisate.

Die Trennung von fest-flüssigen Stoffgemischen durch Filtration ist ein wichtiger Verfahrensschritt in vielen industriellen Produktionsprozessen. Insbesondere bei der Filtration wässriger Flüssigkeiten bedient man sich häufig sogenannter Filterhilfsmittel. Bei den Filterhilfsmitteln handelt es sich um teilchenförmige, beispielsweise granulierten, pulverförmige oder faserförmige Substanzen, die je nach Art und Menge des in der zu filtrierenden Flüssigkeit enthaltenen Feststoffs den Aufbau eines Filterkuchens ermöglichen oder diesen auflockern sollen.

Die Wirkung der Filterhilfsmittel beruht auf der Ausbildung von Kapillaren in dem Filterkuchen, die einerseits klein genug sind, um Feststoffe zurückzuhalten, andererseits zahlreich genug sind, um den Ablauf der flüssigen Phase zu erleichtern. Zu diesem Zweck kann man das Filterhilfsmittel der zu filtrierenden Suspension (Trübe) zugeben und/oder vor der Filtration als Hilfsschicht auf der Filterfläche (Filtergebe) aufbringen. Bei der sogenannten Anschwemmfiltration wird beispielsweise vor dem Filtrationsbeginn auf einer Stützfläche (Filtergebe) eine Filterhilfsmittel-Vorschicht angeschwemmt. Das Filterhilfsmittel wird dann der Trübe, vorzugsweise kontinuierlich, zudosiert. Bei der Filtration bildet sich so ein lockerer Filterkuchen aus Filterhilfsmittel aus, welcher die Feststoffe der Trübe zurückhält, so dass das flüssige Dispergiermedium als klares Filtrat ablaufen kann (zu den Begriffen Filterhilfsmittel und Filtration siehe auch "Roempp Chemielexikon", 9. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, S. 1357 ff.).

Es versteht sich von selber, dass die Filterhilfsmittel chemisch inert und in der zu filtrierenden Trübe unlöslich sein sollten. Zudem sollten sie sich unter Druckeinfluss nicht verformen, damit die Poren im Filterkuchen nicht kollabieren. Außerdem ist es wünschenswert, wenn die Filterhilfsmittel regenerierbar sind.

45

NAE 265/2000

Kai/135/ew

21. Februar 2001

2

Die gebräuchlichsten Filterhilfsmittel umfassen neben organischen Substanzen wie Cellulose, Holzkohle und Holzpulver, anorganische Materialien, insbesondere silikatischer Natur, wie Kieselgur, Perlite, Diatomeen und Bentonite. Diese Materialien haben jedoch
5 den Nachteil, dass sie nicht regenerierbar sind und daher entsorgt werden müssen.

Insbesondere in der Getränkeindustrie besteht ein hoher Bedarf an Filterhilfsmitteln für wässrige Flüssigkeiten, da Fruchtsaft- und
10 Gärungsgetränke wie Bier häufig einer Filtration unterworfen werden. Als Filterhilfsmittel wird in der Getränkeindustrie häufig Kieselgur verwendet. Bei der Herstellung von Bier werden beispielsweise 150 bis 200 g Filterhilfsmittel, insbesondere Kieselgur, je hl Bier benötigt. Da die Filterwirkung dieser Filter-
15 hilfsmittel nach einer gewissen Zeit nachlässt, müssen sie entfernt werden, und, im Falle der nicht-regenerierbaren Filterhilfsmittel, deponiert werden, was naturgemäß mit einem hohen Kostenaufwand verbunden ist. Zudem wird eine krebserregende Wirkung der in der Getränkeindustrie verwendeten Kieselgur derzeit disku-
20 tiert.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, synthetische Filterhilfsmittel bereitzustellen. In der US 4,344,846 wird beispielsweise die Verwendung von expandiertem Polystyrol in der An-
25 schwemmfiltration beschrieben.

Die WO 96/35497 und die EP 483099 beschreiben Filterhilfsmittel für die Anschwemmfiltration auf Basis kugelförmiger, inkompressibler Polymere, beispielsweise Polyvinylpyrrolidon oder Poly-
30 amid-11, die einen Filterkuchen mit einer Porosität im Bereich von 0,3 bis 0,5 bilden.

Aus der EP-A 177812 sind hochvernetzte, wenig quellbare, pulverförmige Popcorn-Polymerisate auf Basis von N-Vinylpyrrolidon be-
35 kannt, die als Filterhilfsmittel verwendet werden können.

Die DE-A 19920944 beschreibt unlösliche, nur wenig quellbare Popcorn-Polymerisate auf Basis von Styrol und N-Vinylactamen. Die Verwendung dieser Popcorn-Polymerisate als Filterhilfsmittel wird
40 vorgeschlagen.

Die synthetischen Filterhilfsmittel auf Basis von Polymeren weisen eine verbesserte Regenerierbarkeit auf. Ihre Filtrierwirkung lässt jedoch teilweise zu wünschen übrig. Ein Teil der syntheti-
45 schen Filtrierhilfsmittel ist wiederum weniger für die Anschwemm-

filtration wässriger Flüssigkeiten geeignet, da sie in Wasser nicht oder nur schlecht sedimentieren.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, Filterhilfsmittel für die Filtration wässriger Flüssigkeiten bereitzustellen, die eine gute Filtrationswirkung aufweisen und die für die Anschwemmfiltration geeignet sind. Außerdem ist eine gute Regenerierbarkeit der Filterhilfsmittel wünschenswert. Zudem sollte das Filterhilfsmittel preiswert und möglichst lösemittelfrei herstellbar sein.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise gelöst, durch teilchenförmige, in Wasser unlösliche und wenig quellbarer Polymerisate auf Basis ethylenisch ungesättigter Monomere, die wenigstens 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, wenigstens einer α,β -monoethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäure mit 3 bis 6 C-Atomen einpolymerisiert enthalten. Demnach betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung derartiger Polymerisate als Filterhilfsmittel für die Filtration wässriger Flüssigkeiten.

Die erfindungsgemäss zur Anwendung kommenden Polymerisate sind trotz ihrer Hydrophilie, bedingt durch die einpolymerisierten Säuremonomere a), in Wasser nahezu oder vollständig unlöslich und werden von Wasser nicht oder nur in geringem Ausmass gequollen. Der maximale Quellungsgrad Q_{\max} (H_2O) entspricht dabei dem maximalen Gewichtsanteil Wasser in Prozent, der von einem Gewichtsteil Polymerisat bei Raumtemperatur maximal absorbiert wird. In der Regel wird Q_{\max} (H_2O) einen Wert von 400 % nicht überschreiten. Vorzugsweise liegt Q_{\max} (H_2O) unterhalb 100 % und insbesondere unter 80 %.

Die geringe Wasserlöslichkeit und -quellbarkeit der erfindungsgemäss zur Anwendung kommenden Polymerisate wird durch einen hohen Vernetzungsgrad bzw. eine hohe Vernetzungsdichte der Polymerketten untereinander erreicht.

Der Anteil der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, im folgenden auch Monomere a), in den erfindungsgemässen Polymerisaten beträgt in der Regel 20 bis 100 Gew.-%, bzw. bei Anwesenheit von Comonomeren bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 95 Gew.-% insbesondere 30 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt 40 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der das Polymerisat konstituierenden Monomere. Beispiele für ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 6 C-Atomen sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure als Monocarbonsäuren sowie Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure als Dicarbonsäuren. Bevorzugt enthalten die

erfindungsgemäss zur Anwendung kommenden Polymerisate Acrylsäure und/oder Methacrylsäure einpolymerisiert, wobei Polymerisate, die Acrylsäure als Monomer a) einpolymerisiert enthalten, besonders bevorzugt sind.

5

Als Comonomere kommen grundsätzlich alle mit den ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren copolymerisierbaren Monomere in Betracht. Hierzu zählen insbesondere Derivate der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z.B. ihre Alkylester, ihre Amide und ihre

10 Hydroxyalkylester, vinylaromatische Monomere wie Styrol und Derivate des Styrols, N-Vinylamide, und N-Vinyl-Stickstoffheterocyclen, und vernetzende Monomere, d.h. Verbindung mit wenigstens 2 nichtkonjugierten, ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen.

15 Der Anteil der Comonomere an den das Polymerisat konstituierenden Monomeren liegt, sofern vorgesehen, in der Regel im Bereich von 0,1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 20 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 60 Gew.-%.

20

Beispiele für Derivate ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren sind: Amide wie Acrylamid, Methacrylamid, Alkylester mit vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen im Alkylteil, z.B. Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Bu-

25 tylacrylat, iso-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Laurylacrylat und Stearylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexyl-
30 methacrylat, Laurylmethacrylat und Stearylmethacrylat; Hydroxyalkylester mit vorzugsweise 2 bis 4 C-Atomen im Hydroxyalkylteil, z.B. Hydroxyethylacrylat, 2- und 3-Hydroxypropylacrylat, 2 und 4-Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, 2- und 3-Hydroxypropylmethacrylat, 2 und 4-Hydroxybutylmethacrylat.

35

Beispiele für N-Vinylamide, und N-Vinyl-Stickstoffheterocyclen sind: N-Vinyllacrame wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, Vinyl-substituierte Stickstoffheteroaromaten wie N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methyl-
40 midazol sowie N-Vinylamide aliphatischer Carbonsäure wie N-Vinylformamid und N-Vinylacetamid.

Beispiele für geeignete Styrolerivate sind: Alkylstyrole wie Vinyltoluol, tert.-Butylstyrol, Sulfongruppen-haltige Styrole, wie
45 Styrol-3-sulfonsäure und Natrium-styrol-3-sulfonat sowie Amino-gruppen-haltige Styrole, z.B. Styrole die in der 3-Position folgende Substituenten tragen: $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{NHCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{NH}_2$,

5

$-\text{[CH}_2\text{N(CH}_3\text{)}_3\text{]}^+\text{Cl}^-$, $-\text{[CH}_2\text{N(CH}_3\text{)}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH]}^+\text{Cl}^-$. Die o.g. Styrol-
derivate sind u.a. als Monomere zur Herstellung von Ionenaustauscher-
harzen bekannt. Styrol und Mischungen von Styrol mit Styrol-
derivaten sind als Comonomere bevorzugt.

5

Beispiele für vernetzende Monomere sind: Alkylenbisacrylamide wie
Methylenbisacrylamid und N,N'-Acryloylethylendiamin, N,N'-Divi-
nylharnstoffe wie N,N'-Divinylethylenharnstoff, N,N'-Divinylpro-
pylenharnstoff, weiterhin Ethyliden-bis-3-(N-vinylpyrrolidon),
10 N,N'-Divinyldiimidazolyl(2,2')butan und 1,1'-Bis-(3,3'-vinylben-
zimidazolid-2-on)1,4-butan, Alkylenglykoldi(meth)acrylate wie
Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylen-
glykolacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykola-
crylat, Diethylenglykolmethacrylat, aromatische Divinylverbindun-
15 gen wie Divinylbenzol und Divinyltoluol sowie Vinylacrylat, Ally-
lacrylat, Allylmethacrylat, Divinyldioxan und Pentaerythrittrial-
lylether. Bevorzugte Vernetzer sind Alkylenglykoldi(meth)acry-
late, N,N'-Divinylharnstoffe und N,N'-Divinyлароматен, insbeson-
dere Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, N,N'-Di-
20 vinylbenzol, N,N'-Divinylethylenharnstoff (= N,N'-Divinylimidazo-
lidin-2-on).

Der Anteil vernetzender Monomere beträgt häufig 0,1 bis 10
Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 8 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 5
25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der das Polymerisat konsti-
tuierenden Monomere.

Erfindungsgemäss bevorzugte Polymerisate enthalten

- 30 a) 20 bis 98,9 Gew.-%, insbesondere 25 bis 89,8 Gew.-%, beson-
ders bevorzugt 30 bis 79,5 Gew.-% und ganz besonders bevor-
zugt 39,5 bis 70 Gew.-% mindestens einer α,β -monoethylenisch
ungesättigten Monocarbonsäure mit 3 bis 6 C-Atomen, insbeson-
dere Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und besonders bevor-
35 zugt Acrylsäure,
- b) 1 bis 79,9 Gew.-%, insbesondere 10 bis 74,8 Gew.-%, besonders
bevorzugt 20 bis 69,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt
29,5 bis 60 Gew.-% Styrol und/oder mindestens eines
40 einfach ungesättigten Styrol-derivates, vorzugsweise Styrol
oder eine Mischung von Styrol mit wenigstens einem Styrol-De-
rivat und besonders bevorzugt Styrol,

45

6

- c) 0,1 bis 10 Gew.-% insbesondere 0,2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% mindestens eines Monomers c) mit wenigstens 2 nichtkonjugierten, ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen und gegebenenfalls

5

- d) 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-% und insbesondere 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer von den Monomeren a) bis c) verschiedenen Monomers d), vorzugsweise eines N-vinyl-lactams

10

einpolymerisiert, wobei sich die Gew.-% Angaben der Einzelkomponenten a) bis d) zu 100 % addieren. Derartige Polymerisate sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

- 15 In erfindungsgemäss besonders bevorzugten Ausführungsformen enthält das Polymerisat:

- a) 20 bis 89,8 Gew.-%, insbesondere 30 bis 79,5 Gew.-% und besonders bevorzugt 39,5 bis 70 Gew.-% Acrylsäure,

20

- b) 10 bis 74,8 Gew.-%, insbesondere 20 bis 69,5 Gew.-% und besonders bevorzugt 29,5 bis 60 Gew.-% Styrol oder einer Mischung von Styrol und mindestens einem einfach ungesättigten Styrolderivat,

25

- c) 0,2 bis 8 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-% mindestens eines Monomers c), ausgewählt unter Alkylenglykoldi(meth)acrylaten, N,N'-Divinylharnstoffen und N,N'-Divinylaromaten, und gegebenenfalls

30

- d) 0 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer N-Vinyl lactame, insbesondere N-Vinylpyrrolidon,

einpolymerisiert, wobei sich die Gew.-% Angaben der Einzelkomponenten a) bis d) zu 100 % addieren.

Die Herstellung der erfindungsgemäss zur Anwendung kommenden, in Wasser unlöslichen und wenig quellbaren Polymerisate kann in Anlehnung an bekannte Verfahren zur Herstellung hochvernetzter Polymerisate erfolgen.

Die hohe Vernetzungsdichte dieser Polymerisate kann einerseits dadurch erreicht werden, dass man bei der Herstellung der Polymerisate eine Monomermischung einsetzt, die grössere Mengen an vernetzend wirkenden Monomeren, beispielsweise zwei- oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, enthält. Eine hohe Vernetzungsdichte kann auch dadurch erreicht werden, dass man die Poly-

merisation unter Reaktionsbedingungen durchführt, die zur Ausbildung von zusätzlichen Polymerisationszentren auf der noch wachsenden Polymerkette führen und damit eine Verzweigung und Vernetzung der Polymerketten untereinander bewirken.

5

Bevorzugt erfolgt die Herstellung der erfindungsgemässen Polymerisate durch Polymerisation der Monomere a), gegebenenfalls b), c) und d) in Abwesenheit von Sauerstoff und Polymerisationsinitiatoren. Abwesenheit von Sauerstoff bedeutet, dass die Sauerstoffkonzentration im Reaktionsmedium durch Inertisierungsmassnahmen möglichst gering gehalten wird. Geringe Sauerstoffspuren können in der Regel toleriert werden. Abwesenheit von Polymerisationsinitiatoren bedeutet, dass die Konzentration an Polymerisationsinitiatoren deutlich unterhalb der Initiatorkonzentration
10 liegt, die üblicherweise zur Initiierung einer radikalischen Lösungs- oder Substanz-Polymerisationsreaktion erforderlich ist. Üblicherweise führt man die Polymerisation in Abwesenheit von extern zugesetzten Initiatoren durch. Geringe Mengen an Initiatoren können jedoch toleriert werden. Sie betragen vorzugsweise weniger
20 als 0,1 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,05 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere. Unter Polymerisationsinitiatoren versteht der Fachmann Verbindungen, die bei Einwirkung von Wärme oder energiereicher Strahlung unter Bildung von Radikalen zerfallen und so eine radikalische Polymerisation auslösen. Beispiele für Polymerisationsinitiatoren sind Azoverbindungen z.B. AIBN und vergleichbare Verbindungen, organische und anorganische Peroxide und Hydroperoxide, Peroxosäuren und deren Salze und übliche Photoinitiatoren. Man vermutet, dass durch die Abwesenheit von Sauerstoff und Polymerisationsinitiatoren es
25 verstärkt zu Verzweigungs- und Vernetzungsreaktionen in der wachsenden Polymerkette kommt.

Die Polymerisation der das Polymerisat bildenden Monomere kann sowohl als Substanz-, Lösungs- oder Fällungspolymerisation oder
35 als Polymerisation im Pulverbett in Gegenwart eines Wärmeübertragungsmittels durchgeführt werden.

Zur Entfernung restlicher Sauerstoffspuren hat es sich bewährt, die Polymerisation in Gegenwart wenigstens eines Reduktionsmittels durchzuführen. Geeignet sind grundsätzlich alle Verbindungen, die Sauerstoff binden. Hierzu zählen insbesondere Salze der schwefligen- und der hyposchwefligen Säure, Dithionite wie Natriumsulfit, Natriumpyrosulfit, Natriumdithionit, weiterhin Ascorbinsäure oder Mischungen der vorgenannten Reduktionsmittel. Vorzugsweise setzt man die Reduktionsmittel in einer Menge von 0,01
45 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere ein. Die Entfernung von Sauerstoff aus

8

der Reaktionsmischung gelingt auch, indem man die Polymerisation unter einem verminderten Druck durchführt, so dass das Reaktionsgemisch bei der gewählten Polymerisationstemperatur siedet. Dabei hat es sich bewährt, zusätzlich einen Stickstoffstrom durch das Polymerisationsgemisch zu leiten. Selbstverständlich können auch zwei oder mehrere dieser Massnahmen gemeinsam angewendet werden.

Die Polymerisation findet in Abhängigkeit von der Reaktivität der zu polymerisierenden Monomere und der Art des Polymerisationsverfahrens bei Polymerisationstemperaturen üblicherweise im Bereich von 20°C bis 220°C, vorzugsweise im Bereich von 50°C bis 200°C, insbesondere im Bereich von 70°C bis 150°C statt. Bei der Substanzpolymerisation sind in der Regel höhere Reaktionstemperaturen, z.B. 100°C bis 220°C erforderlich als bei der Lösungs- oder Fällungspolymerisation, die auch bei Temperaturen bis 100°C mit zufriedenstellender Geschwindigkeit abläuft. Selbstverständlich können zur Lösungspolymerisation auch höhere Temperaturen, z.B. bis 150°C angewendet werden. Falls erforderlich wird die Polymerisation dann in Druckgefässen durchgeführt. Je nach Art der eingesetzten Monomere und der gewählten Temperatur beträgt die Polymerisationsdauer 0,2 bis 20 h, vorzugsweise 0,5 bis 15 h.

Bei den erfindungsgemäss zur Anwendung kommenden teilchenförmigen Polymerisaten handelt es sich vorzugsweise um "Popcorn-Polymerisate". Die Bezeichnung "Popcorn-Polymerisat" steht für schaumige, krustige Polymerisat-Körner mit Blumenkohl-artiger Morphologie. Popcorn-Polymerisate weisen einen hohen Vernetzungsgrad auf. Aufgrund ihrer hohen Vernetzung sind Popcorn-Polymerisate in der Regel unlöslich und kaum quellbar. Popcorn-Polymere haben ausserdem die Eigenschaft, daß sie bei Kontakt mit den Monomeren, aus denen sie bestehen oder mit anderen Monomeren, diese in Popcorn-Polymerisate verwandeln können. Sie wirken sozusagen als Keim für die Popcorn-Polymerisation.

Im Stand der Technik wurden verschiedentlich Verfahren zur Popcorn-Polymerisation beschrieben, z.B. in DE-A 2255263, US 2,341,175, US 3,277,066, Houben-Weyl, Band 14, Makrom. Stoffe, Teil 1, Seite 98 (1961), Ullmanns Encyklopädie der Techn. Chemie, 4. Aufl. Band 19, Seite 385 (1980), EP-A 88964 und EP-A 177812. Diese Verfahren können in analoger Weise für die Herstellung der erfindungsgemäss zur Anwendung kommenden Polymerisate eingesetzt werden.

Die Herstellung der Popcorn-Polymerisate, d.h. die Popcorn-Polymerisation erfolgt in der Regel wie oben beschrieben durch Polymerisation der das Polymerisat konstituierenden Monomere in Abwesenheit von Sauerstoff und Polymerisationsinitiatoren und insbe-

sondere in Gegenwart eines Reduktionsmittels für Sauerstoff. Hinsichtlich Reaktionstemperaturen, und Polymerisationsdauer gilt das zuvor gesagte. Ferner hat es sich bewährt, die Polymerisation durch Zugabe geringer Mengen Alkali, z.B. Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid zu beschleunigen. Häufig setzt man das Alkali in einer Menge von 0,05 bis 2 Gew.-% und vorzugsweise von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere ein.

Die Popcorn-Polymerisation kann als Substanz-, Lösungs- oder Fällungspolymerisation oder als Polymerisation in einem Pulverbett durchgeführt werden.

Insbesondere hat es sich bewährt, die Polymerisation unter Bildung eines Popcorn-Polymerisats als Polymerisationskeim zu starten und dann die Polymerisation durch Zugabe weiterer Monomere fortzusetzen. Zur Herstellung des Polymerisationskeims geht man vorzugsweise so vor, dass man zunächst eine Mischung aus 99,5 bis 95 Gew.-% wenigstens eines monoethylenisch ungesättigten Monomers, vorzugsweise eines N-Vinyllactam d), insbesondere N-Vinylpyrrolidon und 0,5 bis 5 Gew.-% wenigstens eines Monomers c) den Bedingungen der Popcorn-Polymerisation unterwirft. Die Menge der den Keim bildenden Monomere beträgt vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-% der Gesamtmonomermenge.

Bevorzugt ist z.B. eine Arbeitsweise, bei der man die Popcorn-Polymerisation dadurch startet, daß man obige Mischung der die Keime bildenden Monomere, vorzugsweise N-Vinyllactam und Monomer c) in einem geeigneten Lösungsmittel auf eine Temperatur von 50°C bis 150°C in Abwesenheit von Sauerstoff und Polymerisationsinitiatoren erhitzt. Diese Polymerisation wird insbesondere durch Anwesenheit geringer Mengen an Natronlauge oder Kalilauge beschleunigt. Innerhalb einer kurzen Zeit bildet sich ein polymerisationsfähiges Popcorn-Polymerisat, das bei Zugabe der restlichen Monomermischung, d.h. im besonderen der Monomere a), b) und c), die Popcorn-Polymerisation dieser Monomeren ohne Induktionsperiode startet. Zudem ist es möglich, das polymerisationsfähige Popcorn-Polymerisat in eine Vorlage zu überführen, die Monomer und Vernetzer enthält, bzw. in die dann Monomer und Vernetzer zudosiert werden.

40

Die Popcorn-Polymerisation kann auch ohne Lösungsmittel als Substanzpolymerisation durchgeführt werden. Dabei werden die zu polymerisierenden Monomere durch Einleiten von Stickstoff inertisiert und anschließend auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 200°C, bevorzugt 100 bis 200°C, besonders bevorzugt 150 bis 180°C erhitzt. Es ist vorteilhaft, auch während der Polymerisation weiter einen schwachen Stickstoffstrom durch die Polymerisationsmi-

10

schung zu leiten. Der Ausschluß von Sauerstoff wird auch dadurch erreicht, daß man die Monomere vermindertem Druck polymerisiert, so dass die Monomere siedend. Hierbei fällt das Polymerisat als Pulver an. Das Popcorn-Polymerisat wird daraus in Ausbeuten von
5 über 90 % in Form eines Pulvers mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von etwa 10 µm bis 5 mm, vorzugsweise 10 µm bis 500 µm erhalten.

Zur Herstellung der Popcorn-Polymerisate wird die Fällungspoly-
10 merisation in Wasser oder wässrigen Lösungsmitteln bevorzugt. Die wässrigen Lösungsmittel können gegebenenfalls noch weitere, mit Wasser mischbare Lösungsmittel enthalten, wobei der Anteil dieser Lösungsmittel in der Regel weniger als 50 Vol-%, insbesondere weniger als 20 Vol-% beträgt. Vorzugsweise ist Wasser alleiniges
15 Lösungsmittel. Beispiele für mit Wasser mischbare Lösungsmittel sind C₁-C₄-Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Ketone wie Aceton oder Methyläthylketon, Dimethylsulfoxid.

20 Die Fällungspolymerisation kann sowohl unter Anwendung der oben beschriebenen Keimtechnik als auch ohne gezielte Keimbildung (Induktionsperiode) durchgeführt werden.

Die Polymerisationstemperatur kann in einem weiten Bereich va-
25 riert werden, z.B. von etwa 50 bis 200, vorzugsweise 70 bis 150°C. Der Einsatz von Reduktionsmitteln zur Entfernung von Sauerstoff ist auch hier bevorzugt. Alternativ oder zusätzlich leitet man häufig einen Inertgasstrom durch das wässrige Polymerisationsmedium.

30 Die Konzentration der Monomeren wird dabei zweckmäßigerweise so gewählt, daß das Reaktionsgemisch über die gesamte Reaktionsdauer hinweg gut gerührt werden kann. Um die Reaktion in den üblichen Rührkesseln durchzuführen, wählt man Monomerkonzentrationen, bezogen auf die wässrige Mischung, vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, insbesondere unterhalb 40 Gew.-%, besonders bevorzugt von etwa 5
35 bis 30 Gew.-% und speziell 10 bis 20 Gew.-%. Falls kräftigere Rührwerke zur Verfügung stehen, kann die Monomerkonzentration der wässrigen Lösung auch mehr als 50 Gew.-% betragen.

40 In einigen Fällen kann es zweckmäßig sein, die Popcorn-Polymerisation mit einer relativ konzentrierten Lösung zu beginnen und dann im Verlauf der Reaktion Wasser zur Verdünnung zuzusetzen. Die Popcorn-Polymerisation wird bevorzugt bei pH-Werten
45 oberhalb von pH 8 gestartet. Die Einstellung des pH-Wertes kann durch Zugabe geringer Mengen an Basen wie Natriumhydroxid oder

Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch ein Verfahren zur Filtration wässriger Flüssigkeiten, insbesondere ein Verfahren, das nach der Methode der Anschwemmfiltration durchgeführt wird.

- 5 Die Filtrationsverfahren können in Analogie zu den eingangs beschriebenen Filtrationsverfahren des Standes der Technik unter Anwendung der oben beschriebenen Polymerpulver als Filterhilfsmittel durchgeführt werden.
- 10 Im Falle der sogenannten Anschwemmfiltration wird man in der Regel vor Filtrationsbeginn auf einer Stützfläche (Filtergebe) eine Vorschicht aus den erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Polymerpulvern aufbringen. Die zu filtrierende Flüssigkeit wird dann durch Anlegen einer Druckdifferenz durch die Filterschicht geführt, wobei man vorzugsweise während des Filtrationsvorganges
- 15 weiteres erfindungsgemäß zur Anwendung kommendes Polymerpulver als Filterhilfsmittel der zu filtrierenden Flüssigkeit zudosiert.

- Auf Grund ihrer chemischen Inertheit sind die erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Polymerpulver insbesondere zum Einsatz in der Lebensmittelindustrie, beispielsweise zur Filtration von Fruchtsaft- und Gärungsgetränken, geeignet. Auf Grund ihrer guten Filtrationswirkung sind die erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Polymerpulver besonders für die Filtration von Bier geeignet.

25

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch darauf einzuschränken.

- I. Herstellung der teilchenförmigen Polymerisate (Beispiele 1
- 30 bis 8):

Beispiel 1 (Polymerisat P1)

- In einer Rührapparatur wurden 100 g destilliertes Wasser, 3 g
- 35 N-Vinylpyrrolidon, 0,06 g N,N'-Divinylethylenharnstoff und 5 g Natriumhydroxid unter Einleiten eines schwachen Stickstoffstromes auf 60°C erhitzt. Anschließend wurden 0,2 g Natriumdithionit zugesetzt. Die Mischung wurde auf 75°C erwärmt und auf dieser Temperatur gehalten. Nach 30 Minuten bildeten sich weiße Flocken. Nun
- 40 gab man innerhalb von 4 Stunden unter Beibehaltung der Temperatur eine Lösung von 3 g Divinylbenzol in 294 g Acrylsäure gleichmäßig zu. Die weißen Flocken gingen in eine Polymerisatsuspension über, die langsam hochviskos wurde. Zeitgleich beginnend gab man innerhalb 4 h 2000 ml entionisiertes Wasser zu. Anschließend wurde
- 45 noch 1 Std. bei 80°C nacherhitzt und dann gekühlt. Die Reaktionsmischung wurde zur Entfernung flüchtiger Bestandteile zunächst mit Wasserdampf behandelt. Die erhaltene viskose Suspension wurde

13

abfiltriert und mit Wasser gewaschen, um Verunreinigungen wie lösliches Polymer und Monomere zu entfernen. Der feuchte Feststoff wurde anschließend im Vakuum getrocknet.

5 Beispiele 2 bis 7 (Polymerisate P2 bis P7)

Die Herstellung erfolgte analog Beispiel 1. Die Zusammensetzung des Monomerzulaufs ist in Tabelle 1 angegeben. In den Beispielen 2, 4, 5, 6 und 7 wurden abweichend von Beispiel 1 0,25 g Natrium-
10 hydroxid eingesetzt.

Tabelle 1

15	Beispiel	Acrylsäure [g]	Styrol [g]	Divinylbenzol [g]	Ausbeute [%]
	1	294	0	3	93
	2	219	75	3	72
	3	90	204	3	86
20	4	147	147	3	80
	5	152	102	3	77
	6	190	64	3	70
	7	60	237	3	77

25

Beispiel 8 (Polymerisat P8)

In einer Rührapparatur wurden 60 g destilliertes Wasser, 180 g Acrylsäure, 7,2 g Butandioldiacrylat unter Einleiten eines schwachen Stickstoffstroms auf 60°C erwärmt. Anschliessend gab man 0,2
30 g Natriumdithionit zu. Man erwärmte auf 75°C und behielt die Temperatur bei. Nach etwa 30 min. begann die Bildung weisser Flocken. Mit fortschreitender Dauer bildete sich unter Viskositätszunahme eine Polymersuspension. Nach 4 h erwärmte man auf 80°C, be-
35 hielt diese Temperatur eine Stunde bei, kühlte auf Raumtemperatur, filtrierte und wusch den Feststoff mit Wasser, um Verunreinigungen wie lösliches Polymer und Monomere zu entfernen. Der feuchte Feststoff wurde anschließend im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 92 %

40

II. Anwendungstechnische Prüfung der Polymerisate P1 bis P8

II.1 Sedimentation in Wasser

45

14

Die Bestimmung der Sedimentation erfolgte visuell. Hierzu wurde ein Aliquot des Filterhilfsmittels in einem Standzylinder in Wasser durch Schütteln suspendiert. Wenn mehr als 90 % der Teilchen sedimentieren, wird der Versuch positiv bewertet.

5

Tabelle 2: Sedimentation in Wasser

	Filterhilfsmittel	Sedimentation in Wasser
10	Polystyrol ¹ (V)	nein
	Polyamid ² (V)	nein
	Kieselgur (V)	ja
	P1	ja
	P2	ja
15	P3	ja
	P4	ja
	P5	ja
	P6	ja
20	P7	ja
	P8	ja

V = Vergleich

1) Polystyrol 158 K, kaltgemahlen und gesiebt

25 2) Polyamid 12, Vestosint Typ 1611 der Fa. Degussa-Hüls

Tabelle 2 belegt die gute Sedimentation der erfindungsgemäßen Filterhilfsmittel und damit ihre Eignung für die Ausschwemmfiltration wässriger Flüssigkeiten.

30

II.2 Filtration einer Standard-Trübungslösung

Die Filtrationswirkung wird anhand der Klärung einer Standard-Trübungslösung, d. h. einer Formazin-Suspension mit definierter Trübung, bestimmt. Diese Lösungen sind dem Fachmann zur Charakterisierung von Filterhilfsmitteln für die Getränkeindustrie bekannt. Die Untersuchung wird als Anschwemmfiltration durchgeführt. Hierzu wurde die Formazin-Suspension mit dem erfindungsgemäßen Filterhilfsmittel gemäß EBC-Test bei einem Anschwemmdruck von 4,5 bar filtriert. Nach 5 l Durchfluss wurde die Trübung nach EBC bestimmt. Das Filtrat gilt als klar, wenn der EBC-Wert weniger als 1 beträgt. Ausserdem wurde die Durchflussrate und der Druckabfall am Filterkörper (Druckdifferenz vor/nach Filterkörper) gemessen. Die erfindungsgemäßen Polymerisate zeichnen sich durch einen geringen Druckabfall und hohe Filtrationsraten aus.

45

15

Während der gesamten Untersuchung blieben sowohl Anschwemmdruck als auch Filtrationsrate konstant, was die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Filterhilfsmittel belegt (hohe Standzeit).

5

Die folgenden Untersuchungen wurden mit den Polymerpulvern FH4 bis FH6 aus II durchgeführt.

Tabelle 3: Filtrationsversuche

10

Polyme- risat	Durchflussrate [l/h]	Druckabfall Δp [bar]	EBC-Trübung (nach 5l)
P1*	2	0,2	0,34
P3	34	0	0,43
15 P4	20	0	0,50
P7	34	0	0,45

* Versuche wurden in einer anderen Apparatur durchgeführt. Insofern ist der Wert der Durchflussrate nicht vergleichbar.

20

135/ew

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verwendung teilchenförmiger, in Wasser unlöslicher und wenig
5 quellbarer Polymerisate aus ethylenisch ungesättigten Monomeren, die wenigstens 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, wenigstens einer α,β -monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure mit 3 bis 6 C-Atomen einpolymerisiert umfassen, als Filterhilfsmittel für die Filtration wässriger
10 Flüssigkeiten.
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die ethylenisch ungesättigte Carbonsäure ausgewählt ist unter Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Mischungen.
- 15 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Polymerisat 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens einer Verbindung mit wenigstens 2 nichtkonjugierten, ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen einpolymerisiert enthält.
- 20 4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymerisat
- 25 a) 20 bis 98,9 Gew.-% mindestens einer α,β -monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure mit 3 bis 6 C-Atomen als Monomer a),
- b) 1 bis 79,9 Gew.-% Styrol und/oder mindestens eines einfach ungesättigten Styrolerivates als Monomer b),
- 30 c) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines Monomers c) mit wenigstens 2 nichtkonjugierten, ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen und gegebenenfalls
- 35 d) 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer von den Monomeren a) bis c) verschiedenen Monomers d),
- einpolymerisiert enthält und wobei sich die Gew.-% Angaben der Einzelkomponenten a) bis d) zu 100 % addieren.

40

45

NAE 265/2000

Kai/135/ew

21. Februar 2001

2

5. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Polymerisat
 - a) 20 bis 89,8 Gew.-% Acrylsäure,
 - 5 b) 10 bis 74,8 Gew.-% Styrol oder einer Mischung von Styrol und mindestens einem einfach ungesättigten Styrolderivat,
 - c) 0,2 bis 8 Gew.-% mindestens eines Monomers c), ausgewählt unter Alkylenglykoldi(meth)acrylaten, N,N'-Divinylharnstoffen und N,N'-Divinylaromaten, und gegebenenfalls
 - 10 d) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer N-Vinyl lactame, einpolymerisiert enthält und wobei sich die Gew.-% Angaben der Einzelkomponenten a) bis d) zu 100 % addieren.
 - 15
6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymerisat ein Popcorn-Polymerisat ist.
- 20 7. Verfahren zur Filtration einer wässrigen Flüssigkeit unter Verwendung von Filterhilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man als Filterhilfsmittel ein Polymerisat gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6 verwendet.
- 25 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Filtration als Anschwemmfiltration durchgeführt wird.
9. Verwendung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der zu filtrierenden Flüssigkeit um ein
- 30 Fruchtsaft- oder Gärungsgetränk handelt.
10. Wasserunlösliche, nur wenig quellbare Polymerisate, enthaltend einpolymerisiert:
 - 35 a) 20 bis 98,9 Gew.-% mindestens einer α,β -monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure mit 3 bis 6 C-Atomen als Monomer a),
 - b) 1 bis 79,9 Gew.-% Styrol und/oder mindestens eines
 - 40 einfach ungesättigten Styrolderivates als Monomer b),
 - c) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines Monomers c) mit wenigstens 2 nichtkonjugierten, ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen und gegebenenfalls
 - 45

3

d) 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer von den Monomeren a) bis c) verschiedenen Monomers d),

wobei sich die Gew.-% Angaben der Einzelkomponenten a) bis d) zu 100 % addieren.

5

11. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Monomere a), b), c) und gegebenenfalls d) in Abwesenheit von Sauerstoff und Polymerisationsinitiatoren polymerisiert.

10

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation bei einer Temperatur von 50°C bis 200°C durchführt.

15

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation in Gegenwart eines Reduktionsmittels durchführt.

20 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation als Fällungspolymerisation in einem wässrigen Reaktionsmedium durchführt.

25

30

35

40

45

Teilchenförmige Polymerisate als Filterhilfsmittel

Zusammenfassung

5

Die Erfindung betrifft die Verwendung teilchenförmiger, in Wasser unlöslicher und wenig quellbarer Polymerisate aus ethylenisch ungesättigten Monomeren, die wenigstens 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, wenigstens einer α,β -monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure mit 3 bis 6 C-Atomen einpolymerisiert umfassen, als Filterhilfsmittel für die Filtration wässriger Flüssigkeiten. Die Erfindung betrifft außerdem wasserunlösliche, nur wenig quellbare Polymerisate (Popcorn-Polymerisate), die α,β -monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren und Styrol oder Styrol-derivate einpolymerisiert enthalten, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

20

25

30

35

40

45



Creation date: 11-05-2003
Indexing Officer: ZREDDA - ZAYED REDDA
Team: OIPEBackFileIndexing
Dossier: 10076515

Legal Date: 03-31-2003

No.	Doccode	Number of pages
1	C.AD	1

Total number of pages: 1

Remarks:

Order of re-scan issued on